

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-028877

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

B01J 37/00
B01J 23/88
B01J 35/08
C07C 27/14
C07C 45/35
C07C 45/38
C07C 47/22
C07C 51/275
C07C 57/05
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-084627

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1997

(72)Inventor : WADA KOICHI
IWAMOTO AKIRA
SEO SUMIMASA
SUDO ATSUSHI
SAKAI FUMIO
SHIRAISHI KAZUO
MIKI HIDEAKI

(30)Priority

Priority number : 08142329 Priority date : 14.05.1996 Priority country : JP

(54) CATALYST AND PRODUCTION OF UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the heat accumulation of hot spots of a catalyst bed and to obtain an objective product in high yield by supporting a catalytically active component on a carrier and sintering the carrier to obtain a catalyst wherein an average particle size, the average particle size of the carrier, baking temp. and the support amt. of the catalytically active component to the carrier are set to specific ranges.

SOLUTION: After a catalytically active component is supported on a carrier, this supported carrier is sintered to obtain a catalyst. In this case, the particle size of the catalyst is set to 4-16mm, the average particle size of the carrier is set to 3-12mm, baking temp. is set to 500-600° C and the support amt. of the catalytically active component to the carrier is set to 5-80wt.%. The compsn. of the catalytically active components is represented by the formula $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Fe}_f\text{Y}_g\text{Z}_h\text{O}_x$ (wherein Y is tin, zinc, tungsten, chromium, manganese or the like, Z is potassium or rubidium, h and x are molybdenum or bismuth, a is 12, b is 0.1-7, (c+d) is 0.5-20, f is 0.5-8, g is 0-2 h is 0-1 and x is a value determined by the oxidized state of respective elements).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-28877

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 37/00			B 0 1 J 37/00	Z
23/88			23/88	Z
35/08			35/08	Z
C 0 7 C 27/14		9155-4H	C 0 7 C 27/14	
45/35		8114-4H	45/35	
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-84627

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月19日

(31) 優先権主張番号 特願平8-142329

(32) 優先日 平8(1996) 5月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 和田 鴻一

神奈川県大和市草柳2-14-2

(72) 発明者 岩本 晃

山口県宇部市大字際波187-11

(72) 発明者 瀬尾 純将

山口県厚狭郡山陽町大字郡2959-1

(72) 発明者 須藤 渥

群馬県安中市原市340-4

(72) 発明者 坂井 文雄

群馬県群馬郡群馬町保渡田1192

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒及び不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法

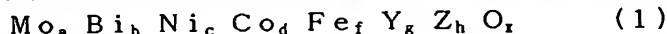
(57) 【要約】

【課題】 不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を効率良く製造する方法及びそれに適した触媒を提供すること。

【解決手段】 触媒活性成分を担体に担持させた後、これを焼成して得られる触媒であって、該触媒の平均粒径が4~16mm、担体の平均粒径が3~12mm、焼成温度が500~600℃、触媒活性成分の担体への担持量が5~80wt% (触媒活性成分の重量/(触媒活性成分の重量+担体の重量+強度向上剤の重量)) であることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸製造用の触媒及び該触媒を用いる不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒活性成分を担体に担持させた後、これを焼成して得られる触媒であって、該触媒の平均粒径が4～16mm、担体の平均粒径が3～12mm、焼成温度が500～600℃、触媒活性成分の担体への担持量



(式中、Yは錫、亜鉛、タングステン、クロム、マンガン、マグネシウム、アンチモンおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Zはカリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムから選ばれる少なくとも一種の元素を意味し、a、b、c、d、f、g、h、xはモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Y、Zおよび酸素の原子数をそれぞれ表し、a=12、b=0.1～7、c+d=0.5～20、f=0.5～8、g=0～2、h=0～1であり、xは各元素の酸化状態によって決まる値である。)である請求項1記載の触媒。

【請求項3】プロピレン、イソブチレン、またはトータノールから選ばれる少なくとも1種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して、それぞれに対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する際に、請求項1または2に記載の触媒を用いることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法。

【請求項4】請求項1または2記載の触媒を固定床多管型反応器の反応管内に一層に充填することを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法及びそれに適した触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素数3～4のオレフィンを気相接触酸化して、対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造するための、モリブデン、ビスマス及び鉄を含有する複合酸化物触媒はすでに多数提案され、そのうちいくつかは工業的にも使用されている。代表的なものとして、例えば特公昭47-27490号、同47-42241号、同48-1645号、同57-61011号各公報記載のものを挙げることができる。

【0003】しかしながら、これらの触媒を用いて不飽和アルデヒド、あるいは不飽和アルデヒドと不飽和酸とを工業的に製造する際には種々の問題が生じる。これらの問題の一つとして挙げられるのは、触媒層における局部的な異常高温部(ホットスポット)の発生である。ホットスポットの発生は、当該気相接触反応が発熱反応であることに起因している。不飽和アルデヒド及び不飽和酸の工業的製造において生産性の向上を図るには、原料オレフィンの濃度を高めたり、空間速度を高めたりする

が5～80wt%(触媒活性成分の重量/(触媒活性成分の重量+担体の重量+強度向上剤の重量))であることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸製造用の触媒。

【請求項2】触媒活性成分の組成が式(1)

方法をとることが一般的であるが、このような高負荷条件下での運転において、ホットスポットの蓄熱は増大する。ホットスポットでの蓄熱の増大は、触媒寿命の短縮や過度の酸化反応、最悪の場合は暴走反応の原因となる。このようなホットスポットの発生もしくはホットスポットにおける異常な蓄熱を回避するためには、低い生産性に甘んじたり、反応管の径を小さくする等の対策がとられるが、これらは経済的に不利な方法と言わざるを得ない。

【0004】そこで上記ホットスポットに起因する反応操作上の危険を回避し且つ工業的製造における経済性を確保するために、様々な検討が行われ報告されている。例えばホットスポットの触媒に不活性物質を混合、希釈して使用する方法(特開昭47-10614号公報参照)、使用する触媒の形状をリング状とする方法(特公昭62-36739号公報参照)等が提案されている。また、反応管内に2個の反応帯を設ける方法(特開昭51-127013号公報参照)、プロピレンの酸化において組成を変えること(特にアルカリ金属の種類および/または量)によってつくられた異なる活性を有する複数種の触媒を原料ガス入口側より出口側に向かって活性のより高いものが位置するように反応管軸に沿って充填する方法(特公昭63-38331号公報参照)、異なった占有容積を持つ触媒を用いて、反応管入口側から出口側へ向かって占有容積が小さくなるように充填し、反応管軸方向に複数個の反応帯を設ける方法(特開平4-217932号公報参照)等も提案されている。

【0005】しかしながら、触媒を不活性物質で希釈する方法では、希釈用の不活性物質と触媒とを均一に混合し充填するために、プラント定修時における触媒充填にかかる日数は増大する。また、この方法では必ずしも均一に混合できないためかえって触媒濃度の高い部分でホットスポットでの蓄熱の増大を生じ易く、その上反応管毎にホットスポットの位置および温度が異なるといった反応操作上の不都合が生じるため、ホットスポットでの蓄熱の増大の抑制法として満足のいく方法ではない。触媒の形状をリング状にすることによって、触媒の活性を制御する方法も高負荷反応条件下、すなわち高い原料濃度や高い空間速度の条件下では、ホットスポット発生の抑制には充分な方法とはいえない。

【0006】アルカリ金属の種類および/または量を変えることによって触媒の活性を制御する方法は、その添加量が他の成分と比較して極めて少ないことからその添加による触媒活性の増減が極めて大きく触媒調製時の操

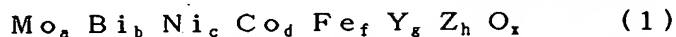
作が非常に困難となる。また、添加量の多い他の成分の原料に含まれるアルカリ金属の影響により、触媒の活性制御が更に困難となる。

【0007】異なった占有容積を持つ触媒を用いて、反応管入口側から出口側へ向かって占有容積が小さくなるように充填し、反応管軸方向に複数個の反応帯を設ける方法では、触媒充填を行う際の作業が極めて煩雑となり、プラントの定修時において触媒充填に要する日数は増大する。このことはプラントの商業運転における経済性を考える場合、極めて不都合なことと言える。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点を解決して、不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を効率良く製造する方法及びそれに適した触媒を提供しようとするものである。

【0009】すなわち、オレフィン類や第3アルコール類を高負荷反応条件下で気相接触酸化して、不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造するに際し、触媒層におけるホットスポットの蓄熱を従来のような煩雑な充填操作を行うことなく抑制し、目的生成物を高収率で得るとともに、熱負荷による触媒の劣化を防止することにより長期間にわたり安定した生産を行う方法を提供することである。



(式中、Yは錫、亜鉛、タングステン、クロム、マンガン、マグネシウム、アンチモンおよびチタンから選ばれる少なくとも一種の元素、Zはカリウム、ルビジウム、タリウム、およびセシウムから選ばれる少なくとも一種の元素を意味し、a、b、c、d、f、g、h、xはモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉄、Y、Zおよび酸素の原子数をそれぞれ表し、a=12、b=0.1~7、好ましくはb=0.5~4、c+d=0.5~20、好ましくはc+d=1~12、f=0.5~8、好ましくはf=0.5~5、g=0~2、好ましくはg=0~1、h=0~1、好ましくはh=0.01~0.5であり、xは各元素の酸化状態によって決まる値である。)である上記(1)記載の触媒、(3)プロピレン、イソブチレン、またはトールノールから選ばれる少なくとも1種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して、それぞれに対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する際に、上記(1)または(2)記載の触媒を用いることを特徴とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法、

(4)上記(1)または(2)記載の触媒を固定床多管型反応器の各反応管内に一層に充填することを特徴とする上記(3)に記載の製造方法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】次に本発明について詳細に説明する。本発明の触媒は、触媒活性成分を担体に担持させ、これを焼成して得ることができる。本発明の触媒を得る

【0010】

【課題を解決するための手段】上記したような気相接触酸化反応のような発熱反応においては、従来、触媒活性成分を種々の形状に成型したものが使用されており、その成分は、触媒活性成分が大半を占めている。触媒を気相接触酸化反応の反応場として考えた場合、発熱はまさに触媒上で起こる。従って、反応に供される触媒の成型品では、反応によって生じた熱が集中することになり、ホットスポットの発生を誘起する。そこで、本発明者らは、触媒活性成分のみかけの密度を低減し、触媒上で生じる反応熱の集中を回避することを目的として種々の検討を行った結果、触媒活性成分を不活性担体に担持する際の触媒活性成分の担持量およびその触媒の粒径と焼成温度を制御することによって、上記の目的を達成することができると見出し本発明を完成させた。

【0011】即ち本発明は、(1)触媒活性成分を担体に担持させた後、これを焼成して得られる触媒であって、該触媒の粒径が4~16mm、担体の平均粒径が3~12mm、焼成温度が500~600℃、触媒活性成分の担体への担持量が5~80wt%(触媒活性成分の重量/(触媒活性成分の重量+担体の重量+強度向上剤の重量))であることを特徴とする触媒、(2)触媒活性成分の組成が式(1)

際に用いる触媒活性成分を構成する金属元素の種類についてはオレフィン類や第3アルコール類等の気相接触酸化反応に通常用いられる触媒の触媒活性成分と同様であれば特に制限はないが、上記(2)記載の式(1)で表される組成のものが好ましい。触媒活性成分は通常共沈法等、それ自体公知の方法で調製され、その際の原料は触媒活性成分を構成する各金属元素の硝酸塩、アンモニウム塩、水酸化物等を用いることができ、特に制限されない。また、触媒活性成分は通常、担体に担持される前に200~600℃で2~7時間予備焼成し予備焼成粉体とする。予備焼成は、空气中または窒素気流中で行うのが好ましい。

【0013】上記予備焼成粉体を担体に担持する際には、成型助剤及び/または強度向上剤を使用することが好ましい。用いる成型助剤の具体例としては、結晶性セルロース、デンプン、ステアリン酸等が挙げられる。成型助剤の使用量は、通常予備焼成粉体に対して30重量%以下である。用いる強度向上剤の具体例としてはセラミック繊維、炭素繊維、ウイスキー等が挙げられる。強度向上剤の使用量は、通常予備焼成粉体に対して30重量%以下である。また、成型助剤及び/または強度向上剤は、上記予備焼成粉体と担持前に予め混合しても良いし、後述するように成型器に予備焼成粉体等を添加するのと同時または前後に添加しても良い。

【0014】また、上記予備焼成粉体を担体に担持する際には、バインダーを用いることが好ましい。用いる

バインダーの具体例としては、水、ポリビニルアルコール等の高分子バインダー、シリカゾル、アルミナゾル等の無機質バインダー、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール等またはそれらの混合物等が挙げられる。バインダーの使用量は、予備焼成粉体に対して通常10～60重量%である。

【0015】担体の形状は球形、円柱状、リング状等特に限定されるものではないが、触媒の製造効率、機械的強度を考慮した場合、球形が好ましい。担体の平均粒径は、触媒が充填される反応管の内径と、触媒活性成分含有粉体の担持量によって適宜決定され、通常3～12mm、好ましくは3.5～9mmである。担体としては不活性で多孔性のもの、あるいは多孔性に造粒できるものであればいずれも使用可能である。用いる担体の材質の具体的な例としては、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、軽石、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタン等を挙げることができる。

【0016】触媒活性成分を担体に担持させる方法は転動造粒法、遠心流動コーティング装置を用いる方法、ウォッシュコート法等触媒活性成分が担体に均一に担持できる方法であれば特に限定されないが、触媒の製造効率等を考慮した場合、転動造粒法が好ましい。具体的には、固定円筒容器の底部に、平らな、あるいは凹凸のある円盤を有する装置で、円盤を高速で回転させることにより、容器内にチャージされた担体を、担体自体の自転運動と公転運動の繰り返しにより激しく攪拌させ、ここに触媒活性成分並びに必要によりバインダー、成型助剤及び強度向上剤を添加することにより粉体成分を担体に担持させる方法である。触媒活性成分の担持量は、下記するように反応管の内径等の運転条件によって異なるが、通常5～80wt%、好ましくは10～60wt%（触媒活性成分の重量／（触媒活性成分の重量＋担体の重量＋強度向上剤の重量（任意成分））、以下触媒担持率という）である。尚、触媒活性成分の重量とは、予備焼成粉体の重量を意味する。また、本発明の触媒を製造する時の好ましい実施態様である転動造粒法によれば、予め調製した予備焼成粉体（または成型助剤及び／または強度向上剤を更に含有する粉体）を所定量ほぼ100%担持することができる。

【0017】次いで、触媒活性成分を担体に担持させたものを焼成し、本発明の触媒を得ることができる。焼成温度は、下記するように反応管の内径等の運転条件によって異なるが、通常500～600℃、好ましくは520～560℃である。焼成時間は通常3～30時間、好ましくは4～15時間である。また、触媒の粒径は反応管の内径と担体の平均粒径、触媒担持率によって異なるが、通常4～16mm、好ましくは4～10mmである。なお、焼成後の触媒の粒径は、焼成する前の粒子の粒径とほぼ同一である。

【0018】次に、本発明の製造方法につき説明する。

本発明の製造方法においては、通常固定床多管型反応器を用いるが、その際の触媒の充填長、反応管の内径および反応管の本数は運転条件によって異なるので、それらに応じて最適な収率が得られるように前記担持率、焼成温度、触媒の粒径を適宜決定するのが好ましい。例えば、反応管の内径が21～28mmの場合、触媒担持率が20～50wt%、触媒粒径が4～8mm、焼成温度が500～580℃であることが好ましい。

【0019】本発明の触媒は、オレフィン類や第3アルコール類を気相接触酸化して対応する不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造するために好ましく用いられ、プロピレン、イソブチレンまたはトータノールからそれぞれアクロレイン及びアクリル酸またはメタクロレイン及びメタクリル酸を製造するために用いられるのが更に好ましい。

【0020】本発明における気相接触酸化反応は、通常の単流通法でも、あるいはリサイクル法であってもよく、また本発明の触媒を使用する以外はこの種の反応に一般に採用されている条件下で実施することができる。また、本発明の触媒を反応管に充填して使用する場合、一層に充填する（一層充填）のが好ましい。一層充填は、プロピレンからアクロレインを製造する場合に特に好ましい。本発明の製造方法は、出発原料としてプロピレン、またはイソブチレンおよびトータノールから選ばれる少なくとも1種の化合物の場合を例にとると、これらの原料が1～10容量%、好ましくは4～9容量%、分子状酸素3～20容量%、好ましくは4～18容量%、水蒸気0～60容量%、好ましくは4～50容量%、不活性ガス（窒素、炭酸ガス等）20～80容量%、好ましくは30～60容量%等からなる混合ガスを、本発明の触媒を充填した反応管に250～450℃の温度で、常圧～10気圧の圧力下で、空間速度（＝原料ガス流量／充填した触媒のみかけの容量）300～5000hr⁻¹、好ましくは800～2000hr⁻¹で導入することにより行われる。

【0021】

【発明の効果】本発明の触媒を、一層充填してオレフィン類等の酸化反応を行うことにより、

(a) ホットスポットの温度を低く抑え温度の異常上昇に伴う暴走反応の危険を回避できる。

(b) ホットスポットにおける過度の酸化反応が防止され、高選択率かつ高収率で目的とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を得ることができる。

(c) 熱負荷による触媒の劣化が防止され、触媒を長期間安定して使用することができる。

(d) 高原料濃度、高空間速度等のような高負荷の反応条件下でも目的とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造できることから、生産性を大幅に向上させることができる。

(e) 触媒層の圧力損失を低く抑えることができる。

(f) 多層充填をする必要がないので、プラント定修時において触媒充填に要する日数を大幅に短縮できる。

等の効果が得られる。従って、本発明の触媒及び製造方法は、不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造に極めて有用である。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における転化率、選択率及び単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

転化率(モル%) = (反応した出発原料のモル数) / (供給した出発原料のモル数) × 100

選択率(モル%) = (生成した不飽和アルデヒドまたは不飽和酸のモル数) / (反応した出発原料のモル数) × 100

収率(モル%) = (生成した不飽和アルデヒドまたは不飽和酸のモル数) / (供給した出発原料のモル数) × 100

【0023】実施例1

(触媒の調製) 加熱攪拌下の蒸留水3000mlにモリブデン酸アンモニウム423.8gと硝酸カリウム2.02gを溶解して水溶液(A)を得た。別に、硝酸コバルト302.7g、硝酸ニッケル162.9g、硝酸第二鉄145.4gを蒸留水1000mlに溶解して水溶液(B)を、また濃硝酸25mlを加えて酸性にした蒸留水200mlに硝酸ビスマス164.9gを溶解して水溶液(C)をそれぞれ調製した。上記水溶液(B)、(C)を混合し、その混合液を上記水溶液(A)に激しく攪拌しながら滴下した。生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、440℃で3時間予備焼成し、予備焼成粉体570gを得た。その後、この予備焼成粉体200gと、成型助剤としての結晶性セルロース10gを混合した。平均粒径4mmのアルミナ担体300gを転動造粒器に投入し、その後上記混合物と、バインダーとして33%グリセリン水溶液90gを同時に添加し、担体に上記混合物を担持させ、触媒担持率40wt%の粒子(以下、活性成分担持粒子という)を得た。上記活性成分担持粒子を室温で15時間乾燥した後、空気流通下520℃で5時間焼成し本発明の触媒(1)を得た。また得られた触媒の平均粒径は4.5mmであり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比でMo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、Co=5.2、K=0.1であった。

【0024】(酸化反応) 熱媒体としての熔融塩を循環させるためのジャケットおよび触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、平均内径21mmステンレス製(SUS304)反応管に上記触媒(1)1300mlを充填した。熔融塩温度を334℃に保ってプロピレン8容量%、酸素14容量%、水蒸気25容量%、窒素53容量%からなる混合ガスを空間速度1300hr⁻¹で通し反応させた。このときのホットスポット(反

応温度が最も高い部分)の温度は416℃、プロピレン転化率は97.2%、アクロレイン収率は80.3%、アクリル酸収率は9.9%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は92.8%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0025】実施例2

実施例1において、活性成分担持粒子の焼成温度を540℃とし(触媒(2))、この触媒を用いて実施例1における熔融塩温度を365℃とした以外は実施例1と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は424℃、プロピレン転化率は98.4%、アクロレイン収率は80.4%、アクリル酸収率は10.4%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は92.3%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0026】実施例3

実施例1において空間速度を1600hr⁻¹とし、熔融塩温度を349℃としたこと以外は実施例1と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は457℃、プロピレン転化率は98.0%、アクロレイン収率は77.0%、アクリル酸収率は12.9%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は91.7%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0027】実施例4

実施例2において空間速度を1600hr⁻¹とし、熔融塩温度を360℃としたこと以外は実施例2と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は415℃、プロピレン転化率は97.1%、アクロレイン収率は81.5%、アクリル酸収率は8.9%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は93.1%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0028】実施例5

実施例1において活性成分担持粒子の焼成温度を530℃とし(触媒(3))、空間速度を1551hr⁻¹とし、熔融塩温度を350℃としたこと以外は実施例1と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は424℃、プロピレン転化率は97.9%、アクロレイン収率は82.3%、アクリル酸収率は8.4%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は92.6%であり、反応を1200時間続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0029】実施例6

実施例1においてアルミナ担体の平均粒径を4.5mm(このときの活性成分担持粒子の平均粒径は5.0mmであった)、焼成温度を530℃とし(触媒(4))、空間速度を1600hr⁻¹、熔融塩温度を357℃としたこと以外は、実施例1と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は414℃、プロピレ

ン転化率は97.7%、アクロレイン収率は82.5%、アクリル酸収率は8.7%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は93.3%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0030】実施例7

実施例6において活性成分担持粒子の焼成温度を540℃とし(触媒(5))、溶融塩温度を362℃としたこと以外は、実施例6と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は443℃、プロピレン転化率は97.7%、アクロレイン収率は82.6%、アクリル酸収率は8.8%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は93.6%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0031】実施例8

熱媒体としての溶融塩を循環させるためのジャケットおよび触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、平均内径21mmステンレス製(SUS304)反応管に実施例5で得られた触媒(3)1300mlを充填した。溶融塩温度を351℃に保ってプロピレン7容量%、酸素13容量%、水蒸気42容量%、窒素38容量%からなる混合ガスを空間速度1800hr⁻¹で通し反応させた。このときのホットスポットの温度は405℃、プロピレン転化率は97.4%、アクロレイン収率は81.7%、アクリル酸収率は8.1%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は92.2%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0032】実施例9

実施例8において実施例6で得られた触媒(4)を用い、溶融塩温度を352℃としたこと以外は、実施例8と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は399℃、プロピレン転化率は97.0%、アクロレイン収率は83.3%、アクリル酸収率は7.2%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は93.3%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0033】実施例10

実施例8において実施例7で得られた触媒(5)を用い、溶融塩温度を362℃としたこと以外は、実施例8と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は428℃、プロピレン転化率は97.1%、アクロレイン収率は82.1%、アクリル酸収率は8.5%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は93.3%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0034】実施例11

(触媒の調製)加熱攪拌下の蒸留水3000mlにモリブデン酸アンモニウム423.8gと硝酸カリウム2.02gを溶解して水溶液(A)を得た。別に、硝酸コバ

ルト302.7g、硝酸ニッケル162.9g、硝酸第二鉄145.4gを蒸留水1000mlに溶解して水溶液(B)を、また濃硝酸25mlを加えて酸性にした蒸留水200mlに硝酸ビスマス164.9gを溶解して水溶液(C)をそれぞれ調製した。上記水溶液(B)、(C)を混合し、その混合液を上記水溶液(A)に激しく攪拌しながら滴下した。生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、440℃で3時間予備焼成し予備焼成粉体570gを得た。その後、この予備焼成粉体200gと、成型助剤としての結晶性セルロース10gを混合した。平均粒径5mmのアルミナ担体300gを転動造粒器に投入し、その後上記混合物210gと、バインダーとして33%グリセリン水溶液90gを同時に添加して、担体上記混合物を担持させ、触媒担持率40wt%の活性成分担持粒子を得た。上記活性成分担持粒子を室温で15時間乾燥した後、空気流通下540℃で5時間焼成し本発明の触媒(6)を得た。また得られた触媒の平均粒径は5.5mmであり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比でMo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、Co=5.2、K=0.1であった。

【0035】(酸化反応)熱媒体としての溶融塩を循環させるためのジャケットおよび触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、平均内径27mmステンレス製(SUS304)反応管に上記触媒(6)1900mlを充填した。溶融塩温度を347℃に保ってプロピレン7容量%、酸素13容量%、水蒸気30容量%、窒素50容量%からなる混合ガスを空間速度1500hr⁻¹で通し反応させた。このときのホットスポットの温度は443℃、プロピレン転化率は97.2%、アクロレイン収率は84.9%、アクリル酸収率は6.9%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は94.4%であり、反応を2200時間続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0036】実施例12

実施例11において、空間速度を1300hr⁻¹とし、溶融塩温度を346℃としたこと以外は、実施例11と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は453℃、プロピレン転化率は98.1%、アクロレイン収率は84.8%、アクリル酸収率は7.4%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は94.0%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0037】実施例13

実施例11において空間速度を1800hr⁻¹とし、溶融塩温度を349℃としたこと以外は、実施例11と同様の方法で反応を行った。このときのホットスポットの温度は444℃、プロピレン転化率は96.7%、アクロレイン収率は84.3%、アクリル酸収率は6.9%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は94.3

%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0038】実施例14

実施例11において、予備焼成粉体150gと担体として平均粒径6.0mmのアルミナ担体300g、粒径6.3mmの活性成分担持粒子を用いたこと以外は実施例11と同様にして得られた本発明の触媒（触媒（7））を用い、溶融塩温度を360℃にしたこと以外は実施例11と同様にして反応を行った。このときのホットスポットの温度は443℃、プロピレン転化率は94.3%、アクロレイン収率は84.1%、アクリル酸収率は6.1%、アクロレインとアクリル酸の合計選択率は95.6%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0039】実施例15

（触媒の調製）加熱攪拌下の蒸留水3000mlにモリブデン酸アンモニウム450gと硝酸セシウム15.3gを溶解して水溶液（A）を得た。別に、硝酸コバルト456g、硝酸第二鉄238gを蒸留水1500mlに溶解して水溶液（B）を、また濃硝酸30mlを加えて酸性にした蒸留水200mlに硝酸ビスマス190gを溶解して水溶液（C）をそれぞれ調製した。上記水溶液（B）、（C）を混合し、その混合液を上記水溶液（A）に激しく攪拌しながら滴下し、懸濁液を得た。上記懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、460℃で5時間予備焼成し、予備焼成粉体580gを得た。その後、実施例1と同様にして、平均粒径4mmのアルミナ担体300gに予備焼成粉体300gを担持させ、触媒担持率50wt%の活性成分担持粒子を得た。上記活性成分担持粒子を15時間室温で乾燥した後、空気流通下520℃で5時間焼成し本発明の触媒（8）を得

た。得られた触媒の平均粒径は4.4mmであり、触媒活性成分の酸素を除いた組成は、原子比でMo=12、Bi=1.8、Fe=2.8、Co=7.4、Cs=0.4であった。

【0040】（酸化反応）熱媒体として溶融塩を循環させるためのジャケットおよび触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、平均内径21.4mmのステンレス製（SUS304）の反応管に上記触媒（8）を692ml充填した。溶融塩温度を355℃に保ってトータノール6容量%、酸素13容量%、水蒸気3容量%、窒素78容量%からなる混合ガスを空間速度1200hr⁻¹で通し反応させた。このときのホットスポットの温度は404℃、トータノール転化率は100%、メタクロレイン収率は81.5%、メタクリル酸収率は1.9%、メタクロレインとメタクリル酸の合計選択率は83.4%であり、反応を1000時間以上続けた後も、反応成績の低下は認められなかった。

【0041】実施例16

熱媒体として溶融塩を循環させるためのジャケットおよび触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、平均内径21.4mmのステンレス製（SUS304）の反応管に上記触媒（8）を692ml充填した。溶融塩温度を350℃に保ってイソブチレン6容量%、酸素12容量%、水蒸気9容量%、窒素73容量%からなる混合ガスを空間速度1200hr⁻¹で通し反応させた。このときのホットスポットの温度は389℃、イソブチレン転化率は99.2%、メタクロレイン収率は80.9%、メタクリル酸収率は1.7%、メタクロレインとメタクリル酸の合計選択率は83.3%であり、反応経過時間が1000時間以上経った後も、反応成績の低下は認められなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C07C 45/38		8114-4H	C07C 45/38	
47/22		8114-4H	47/22	A
		8114-4H		J
51/275		2115-4H	51/275	
57/05		2115-4H	57/05	
// C07B 61/00	300		C07B 61/00	300

(72)発明者 白石 一男
群馬県安中市大谷208

(72)発明者 三木 英了
山口県厚狭郡山陽町大字郡1325